

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-062150

(43)Date of publication of application : 27.02.1992

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
C25D 11/38
// B05D 7/14

(21)Application number : 02-165725

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NISSAN CHEM IND LTD
TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1990

(72)Inventor : ODAJIMA TOSHIO
FUJII HIROMU
SHIHONMATSU MASAHIKO
NAGAI HIROO
SHIRAKAWA MASAYOSHI
MIZUOCHI FUMIO
AKIMOTO MIKIO
TERUNUMA YASUNORI**(54) ORGANIC COMPOSITE PLATED STEEL PLATE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance electrodeposition painting properties and corrosion resistance by providing a plating layer, a chromate layer and a specific org. coating layer to the surface of a steel plate in this order.

CONSTITUTION: A plating layer and a chromate layer with a chromium adhesion amount of 10-150mg/m² are provided to the surface of a steel plate as the first and second layers and, as the third layer, an aqueous dispersion of a resin being a resin (C), a mixed resin of resins (C), (A), a mixed resin of resins (C), (B), a mixed resin of resins (A), (B) or a mixed resin of resins (A), (B), (C) and characterised by that a monomer having an OH group being one of the forming sources of the resin is 5-40wt.%, a monomer having a COOH group is 2-20wt.% and the wt. ratio of the monomer having the OH group to the monomer having the COOH group is 0.5-16 is applied in an amount of 0.5-3.0g/m² on a solid basis and dried to provide an org. coating layer. As the plating layer, a Zn-Ni type or Zn-Ni-Cr type alloy plating layer is pref. As the resin (A), a hydrolysate of an ethylene/vinyl acetate copolymer is designated and, as the resin (B), a copolymer of acrylic acid and olefin is designated and, as the resin (C), acrylic ester is designated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-62150

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

B 32 B 15/08
C 25 D 11/38
// B 05 D 7/14

3 0 5

G

7148-4F

Z

7179-4K

8720-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全17頁)

⑮ 発明の名称 有機複合めっき鋼板

⑯ 特 願 平2-165725

⑰ 出 願 平2(1990)6月26日

⑱ 発 明 者 小 田 島 壽 男

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

⑱ 発 明 者 藤 井 博 務

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

⑱ 発 明 者 四 本 松 雅 彦

兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑲ 出 願 人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

⑲ 出 願 人 東邦化学工業株式会社

東京都中央区日本橋人形町1-2-5

⑳ 代 理 人 弁理士 秋 沢 政 光

外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

有機複合めっき鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロム付着量が10～150mg/m²のクロメート層を有し、第3層として下記樹脂のうち樹脂(C)、樹脂(C)と(A)の混合樹脂、樹脂(C)と(B)の混合樹脂、樹脂(A)と(B)の混合樹脂、又は樹脂(A)と(B)と(C)の混合樹脂であって、その樹脂の生成源のOH基を有する単量体が5～40重量%、その樹脂の生成源のCOOH基を有する単量体が2～20重量%、及びこのCOOH基を有する単量体に対してこのOH基を有する単量体の重量比が0.5～16となるような樹脂の水分散液を固形分として0.5～3.0g/m²塗布し、乾燥した有機複合層を有することを特徴とする有機複合めっき鋼板。

(A) OH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂

(B) COOH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂

(C) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル若しくはそれらの混合物と、OH基を有する単量体と、COOH基を有する単量体とからなる混合単量体、又はこれに更にスチレンを加えた混合単量体の共重合体樹脂、或いはそれら混合単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂

(2) 鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロム付着量が10～150mg/m²のクロメート層を有し、第3層として下記樹脂のうち樹脂(C)、樹脂(C)と(A)の混合樹脂、樹脂(C)と(B)の混合樹脂、樹脂(A)と(B)の混合樹脂、又は樹脂(A)と(B)と(C)の混合樹脂であって、その樹脂の生成源のOH基を有する単量体が5～40重量%、その樹脂の生成源のCOOH基を有する単量体が2～20重量%、及びこのCOOH基を有する単量体に対してこのOH基を有する単量体の重量比が

0.5～16となるような樹脂の水分散液を固形分として100重量部と、2m μ から12m μ の粒径を有するSiO₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、MgO、ZrO₂、SnO₂、Al₂O₃の水性ゾルの1種又は2種以上を固形分で5～100重量部含有させた水性液を固形分として0.5～3.0g/m²塗布し、乾燥した有機被覆層を有することを特徴とする有機複合めっき鋼板。

- (A) OH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂
- (B) COOH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂
- (C) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル若しくはそれらの混合物と、OH基を有する単量体と、COOH基を有する単量体とからなる混合単量体、又はこれに更にスチレンを加えた混合単量体の共重合体樹脂、或いはそれら混合単量体の組成比の異なる共重合体の混合

による激しい腐食、また工業地帯でのSO₂ガスの発生による酸性雨による腐食など、車体は激しい腐食環境にさらされ、安全上の観点から優れた耐蝕性を有する表面処理鋼板が強く要求されている。これら要求に対して種々の検討がなされ、多くの製品が開発されてきた。

これまで、鋼板の耐蝕性を向上するためには亜鉛めっきがおこなわれてきた。亜鉛めっき鋼板は亜鉛の犠牲防食作用によって鋼板の腐食を防止するものであり、耐蝕性を得ようとすれば亜鉛付着量を増加しなければならない。このため、必要亜鉛量の増加によるコスト上昇、あるいは加工性、溶接性、生産性の低下等いくつかの問題点がある。また、一般的に亜鉛めっき鋼板の塗料密着性は悪い。

このような亜鉛めっき鋼板の特に耐蝕性を改善する方法として、各種合金めっき鋼板が開発されてきた。これら合金めっき鋼板として、例えばZn-Ni系、Zn-Ni-Co系、Zn-Ni-Cr系、Zn-Pe系、Zn-Co系、Zn-Mn系等をあげることができる。こ

樹脂

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電着塗装性（以後ED塗装性とよぶ）及び電着塗装後の耐蝕性（以後ED塗装耐蝕性とよぶ）に優れた有機複合めっき鋼板、並びに裸耐蝕性、溶接性、ED塗装性及びED塗装耐蝕性に優れた有機複合めっき鋼板に関するものである。

〔従来の技術〕

周知の如く、電気亜鉛めっき鋼板や溶融めっき鋼板あるいは各種合金めっき鋼板が自動車、家庭用電化製品、建材などに広く使用されている。こうした中で、近年、特に耐蝕性に優れた表面処理材料に対する要求がますます強くなり、このような鋼板の需要は今後急速に増加する傾向にある。

例えば、家電業界では省工程、コスト低減の観点から塗装を省略できる裸使用の可能な優れた耐蝕性を有する鋼板に対する要求がある。また、自動車業界でも最近の環境の変化、例えば北米、北欧での冬の道路の凍結防止のために散布する岩塩

れら合金めっきにより、通常の亜鉛めっき鋼板に比べ裸の耐蝕性は約3～5倍向上することが認められる。しかし、それでも長時間屋外に放置したり、水や塩水を噴霧すると白錆や赤錆が発生し易いことが問題である。

耐蝕性を改善するためにめっきした後にクロメート処理を施す方法もあり、かなり有効ではあるが、高温多湿化や塩分含有雰囲気下では約100～150時間で白錆が発生する。更に耐蝕性を改善するために、亜鉛めっき鋼板のクロメート処理材に各種の樹脂を塗布した、いわゆる簡易プレコート鋼板（以下有機複合めっき鋼板と呼ぶ）が開発され、一部市販されている。その有機複合めっき鋼板の一例を以下に示す。

特開昭63-123472号公報には、10～150mg/m²のクロム付着量を有するクロメート被覆めっき鋼板をエチレン-アクリル酸共重合体樹脂、ポリアクリル酸及びその共重合体樹脂、ポリメタクリル酸及びその共重合体樹脂、ポリメタクリル酸

テル及びその共重合体樹脂の水系樹脂分散体から選ばれた1種又は2種以上の混合物の固形100重量部に対し、 $2\text{ m}\mu$ から $12\text{ m}\mu$ の粒径を有する SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 の水分散型ゾルの1種又は2種以上を固形分で5～100重量部含有させた水性液で処理することを特徴とする鋼板の表面処理法で、耐蝕性及び溶接性を大幅に向上させた有機複合めっき鋼板を得ることができるものが示されている。また、特開昭63-283935号公報には、鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロメート層中の Cr_2O_3 の割合が60%以上でトータルクロム量が $40\sim 120\text{ mg/m}^2$ の電解クロメート層を有し、更に第3層として $1\sim 10\text{ m}\mu$ のコロイダルシリカを15～40%含有するオレフィン/アクリル酸共重合体よりなる $0.5\sim 3\mu$ 厚の水系樹脂層を有した平板及び加工部耐蝕性、塗料密着性、溶接性、加工性を同時に充分満足する有機複合めっき鋼板が示されている。これらはいずれも有機複合めっき鋼板とよばれるもので、諸特性の向上が得られる

ものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、自動車用防錆鋼板として使用する場合、プレスから組立までの工程後、脱脂・化成処理・電着塗装・中塗・上塗の各工程を通るが、部材の内面は多くの場合電着塗装（以後ED塗装とよぶ）のみで中塗り、上塗り塗装はされない。したがって、部材の内面の耐蝕性はED塗装耐蝕性とED塗膜が付着しない箇所の裸耐蝕性で決まる。すなわち、使用する樹脂は優れた裸耐蝕性を有するとともに、優れたED塗装耐蝕性を兼ね添えたものでなければならない。これに対し、特開昭63-123472号公報記載のものは優れた耐蝕性及び溶接性を有するが、ED塗装耐蝕性の点で一部充分でない点が認められる。また、特開昭63-283935号公報記載のものも平板及び加工部の耐蝕性、塗料密着性、溶接性、加工性を同時に満足するものであるが、同じくED塗装耐蝕性の点で一部充分でない点が認められる。本発明は、裸の状態で優れた耐蝕性と溶接性を有するとともに、従来の有機

複合めっき鋼板では得られない優れたED塗装耐蝕性を有する有機複合めっき鋼板を提供するものである。

また、住宅業界を初め建築業界では、建築構造物の寿命延長に対する要求から表面処理鋼板の大幅採用及びさらにその上にED塗装をすることが広がりつつあるが、前述したように従来の有機複合めっき鋼板はED塗装耐蝕性が充分でなく、ED塗装耐蝕性に優れた有機複合鋼板の要求が強まりつつある。本発明は、優れたED塗装耐蝕性を有する有機複合めっき鋼板を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロム付着量が $10\sim 150\text{ mg/m}^2$ のクロメート層を有し、第3層として下記樹脂のうち樹脂(C)、樹脂(C)と(A)の混合樹脂、樹脂(C)と(B)の混合樹脂、樹脂(A)と(B)の混合樹脂、又は樹脂(A)と(B)と(C)の混合樹脂であって、その樹脂の生成源のOH基を有する単量体が5～40重量%、その樹脂の生成源のCOOH基を有

する単量体が2～20重量%、及びこのCOOH基を有する単量体に対してこのOH基を有する単量体の重量比が0.5～16となるような樹脂の水分散液を固形分として $0.5\sim 3.0\text{ g/m}^2$ 塗布し、乾燥した有機被覆層を有することを特徴とする有機複合めっき鋼板、並びに、鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロム付着量が $10\sim 150\text{ mg/m}^2$ のクロメート層を有し、第3層として下記樹脂のうち樹脂(C)、樹脂(C)と(A)の混合樹脂、樹脂(C)と(B)の混合樹脂、樹脂(A)と(B)の混合樹脂、又は樹脂(A)と(B)と(C)の混合樹脂であって、その樹脂の生成源のOH基を有する単量体が5～40重量%、その樹脂の生成源のCOOH基を有する単量体が2～20重量%、及びこのCOOH基を有する単量体に対してこのOH基を有する単量体の重量比が0.5～16となるような樹脂の水分散液を固形分として100重量部と、 $2\text{ m}\mu$ から $12\text{ m}\mu$ の粒径を有する SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 の水性ゾルの1種又は2種以上を固形分で5～100重量部含有させた水性

液を固形分として 0.5～3.0g/㎡塗布し、乾燥した有機被覆層を有することを特徴とする有機複合めっき鋼板である。

- (A) OH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂
- (B) COOH基を有する単量体とオレフィンからなる共重合体樹脂又はそれら単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂
- (C) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル若しくはそれらの混合物と、OH基を有する単量体と、COOH基を有する単量体とからなる混合単量体、又はこれに更にスチレンを加えた混合単量体の共重合体樹脂、或いはそれら混合単量体の組成比の異なる共重合体の混合樹脂

〔作 用〕

本発明は特定の官能基を特定の割合で含む樹脂を用いる樹脂の水分散液により、また特定の官能基を特定の割合で含む樹脂を用いる樹脂の水分散

液に特殊ゾルを含有させることにより課題を解決する。

本発明は、鋼板表面に第1層としてめっき層を有し、第2層としてクロメート層を有し、第3層として第1の発明は特定の樹脂の水分散液、第2の発明は各種ゾルを含有する特定の樹脂の水分散液を用いた有機被覆層を有する有機複合めっき鋼板である。本発明の有機複合めっき鋼板の基本的構成は、第11図(a)に示す如く上記第1層～第3層を鋼板の両面に有するものである。第1の発明による有機複合めっき鋼板は、主に建材に利用できる。また第2の発明による有機複合めっき鋼板は、自動車、家庭用電化製品、建材などに広く利用できる。

ここでめっき層とは、Zn, Sn, Cu, Cr, Ni, Coの単独か、これらから選ばれた2種以上の合金めっきの単層あるいは重層めっきであって、好ましいのはZn-Ni系あるいはZn-Ni-Cr系合金めっき層である。

以下に詳細を説明する。

（クロメート層）

第2層のクロメート層は、10～150mg/㎡のクロム付着量を有する電解型クロメート層、塗布型クロメート層いずれでもよい。クロムの付着量が10mg/㎡未満であれば第3層の有機樹脂被膜との密着性が充分確保されず、また、150mg/㎡超であれば緻密なクロメート被膜は形成されないため、同じく第3層の有機被覆層との密着性が充分確保されない。

（樹脂の水分散液）

この樹脂の水分散液に用いる樹脂(A)の例としては、エチレン／酢酸ビニル共重合体の加水分解物があげられるが、OH基を有する単量体とこれと共重合可能なオレフィンを含む混合単量体からなる共重合体樹脂であればいかなるものでもよい。また、OH基を有する単量体とオレフィンとの成分比率の異なる共重合体樹脂を混合して用いることができる。

樹脂(B)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等とオレフィンとの共重合体が

あげられるが、COOH基を有する単量体とこれと共重合可能なオレフィンとの共重合体樹脂であればいかなるものでもよい。また、組成比の異なるこれら共重合体樹脂を混合して用いることができる。

また、樹脂(C)の生成源であるアクリル酸エステルの例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニルがあげられる。メタクリル酸エステルの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルがあげられる。OH基を有する単量体としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルがあげられる。COOH基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸があげられる。

この樹脂(C)は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル若しくはこれらの混合物と上記OH基を有する単量体と上記COOH基を有する単量

体との共重合体樹脂でもよいし、或いは上記混合された単量体に更にスチレンを混合した単量体の共重合体樹脂でもよい。更に上記混合単量体の組成比の異なる共重合体樹脂の混合物でもよい。

本発明に用いられる樹脂の水分散液は、これら樹脂(A)、(B)および(C)の各水分散液を(C)単独液、(C)と(A)の混合液、(C)と(B)の混合液、(A)と(B)の混合液、(A)と(B)と(C)の混合液として用いられる。

通常、この水分散液は水性エマルジョンとして用いられる。けれどもこの水分散液中の樹脂は、この樹脂の生成源である全単量体に対し、上記OH基を有する単量体が5~40%をしめ、上記COOH基を有する単量体が2~20%をしめ、更にこのCOOH基を有する単量体に対し、このOH基を有する単量体の重量比が0.5~16である特定のものである。

樹脂(A)および(B)或いはその水分散液は市販工業品として入手できる。

樹脂(C)は、この樹脂の生成源である上記単量体から好ましくは通常の乳化重合法でつくること

ができ、水性エマルジョンとして得られる。この乳化重合法としては、アゾビスイソブチロニトリル等を初めとするアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド等を初めとするパーオキシド系重合開始剤等を用いて重合することができるが、乳化重合を行う場合、これら油溶性重合開始剤を用いるよりも、過硫酸カリウム等の過硫酸塩系重合開始剤、水溶性アゾ化合物からなる水溶性アゾ系開始剤、過酸化水素-第一鉄塩系化合物といった水溶性重合開始剤による方法が望ましく、また、乳化重合に用いる界面活性剤としては、ラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アリルグリシジルエーテルとアルキルコハク酸サルフェート塩の反応物、ノニルフェノールエーテルサルフェート塩等のアニオン性界面活性剤、ノニルフェノールエーテル、ソルビタンエーテル等のノニオン性界面活性剤等があげられるが、乳化重合可能なものであれば特に限定はしない。乳化重合の温度としては通常60~95℃程度が望ましいが、過酸化水素-第一鉄塩の組み合わせ重合開始

剤の如く、レドックス反応による場合は0~60℃で行うこともできる。また、オートクレーブ等の圧力反応器にて反応する場合は95~200℃で行うことができる。

本発明に用いられる水分散液は通常樹脂固形分を5~60重量%含有し、好ましくは10~40重量%含有する。

(有機樹脂被覆層)

第1図、第2図及び第3図は、Zn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層(Cr付着量:70mg/m²)を形成し、その上にアクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、エチレン/アクリル酸共重合体(アクリル酸20重量%)樹脂の水分散液を、アクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分90重量部とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂の水分散液の固形分10重量部となるように配合した樹脂の水分散液を固形分として1.5g

/m²となるように塗布し、乾燥した試験片の上に更にED塗料を20μとなるように塗布し焼付けた後、得られた塗膜上にクロスカットを入れ、50℃の5% NaCl溶液に10日間浸漬し、粘着テープで剥離試験を実施し、塗膜の最大剥離幅を評価した結果を示す。

◎	:	剥離幅	1 mm 以下
○	:	"	1 ~ 2 mm
△	:	"	2 ~ 3 mm
×	:	"	3 ~ 4 mm
×	:	"	4 mm 以上

第1図は樹脂の生成源の全単量体に対しCOOH基を有する単量体を5%とし、OH基を有する単量体の割合を種々かえた場合のED塗装耐性を示す。同図から明かなように、樹脂の生成源の全単量体に対しOH基を有する単量体の割合が5~40重量%(以後%とよぶ)で極めて優れたED塗装耐性を示し、5%未満あるいは40%超では低下する。

第2図はOH基を有する単量体の割合を20%とし、COOH基を有する単量体の割合を種々かえた場合の

ED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、COOH基を有する単量体の割合が2～20%で極めて優れたED塗装耐蝕性を示し、2%未満あるいは20%超では低下する。

第3図はOH基を有する単量体の割合を5～40%とし、かつCOOH基を有する単量体を2～20%として、OH基を有する単量体/COOH基を有する単量体の重量の比率を種々変えた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、両者の割合が0.5～16で優れたED塗装耐蝕性を示し、0.5未満あるいは16超ではED塗装耐蝕性は低下する。

以上の結果から明かなように、アクリル系共重合体樹脂とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂の混合物においてOH基を有する単量体が5～40%で、COOH基を有する単量体が2～20%で、かつOH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量 = 0.5～16で極めて優れたED塗装耐蝕性を示す。

次に、第4図～第6図は、Zn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層(Cr付着量: 80mg/m²)

ED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、COOH基を有する単量体の割合が2～20%で極めて優れたED塗装耐蝕性を示し、2%未満あるいは20%超では低下する。

第6図はOH基を有する単量体の割合を5～40%とし、かつCOOH基を有する単量体を2～20%として、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量の比率を種々変えた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、両者の割合が0.5～16で優れたED塗装耐蝕性を示し、0.5未満あるいは16超では低下する。

以上の結果から明かなように、アクリル系共重合体樹脂においてOH基が有する単量体が5～40%で、COOH基を有する単量体が2～20%で、かつOH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量 = 0.5～16で極めて優れたED塗装耐蝕性を示す。

次に第7図～第9図は、Zn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層(Cr付着量: 80mg/m²)を形成し、その上にアクリル酸エステルとしてアク

リル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を種々の割合で共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液を乾燥後1.5g/m²となるように塗布し、乾燥した試験片の上に更にED塗料を20μとなるように塗布し焼付けた後、得られた塗膜上にクロスカットを入れ、50℃の5% NaCl溶液に10日間浸漬し、粘着テープで剝離試験を実施し、塗膜の最大剝離幅を評価した結果を示す。

第4図は樹脂の生成源の全単量体に対しCOOH基を有する単量体を10%とし、OH基を有する単量体の割合を種々かえた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、樹脂の生成源の全単量体に対しOH基を有する単量体の割合が5～40%で極めて優れたED塗装耐蝕性を示し、5%未満あるいは40%超では低下する。

第5図はOH基を有する単量体の割合を15%とし、COOH基を有する単量体の割合を種々かえた場合の

リル酸n-ブチル、スチレン単量体20%、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を種々の割合で共重合したスチレン/アクリル系共重合体樹脂の水分散液を乾燥後1.0g/m²となるように塗布し、乾燥した試験片の上にED塗料を20μとなるように塗布し焼付けた後、得られた塗膜上にクロスカットを入れ、50℃の5% NaCl溶液に10日間浸漬し、粘着テープで剝離試験を実施し、塗膜の最大剝離幅を評価した結果を示す。

第7図は樹脂生成源の全単量体に対しCOOH基を有する単量体を3%とし、OH基を有する単量体の割合を種々かえた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、樹脂生成源の全単量体に対しOH基の割合が5～40%で極めて優れたED塗装耐蝕性を示し、5%未満あるいは40%超では低下する。

第8図はOH基を有する単量体の割合を25%とし、COOH基を有する単量体の割合を種々かえた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、

COOH基を有する単量体の割合が2~20%で極めて優れたED塗装耐蝕性を示し、2%未満あるいは20%超では低下する。

第9図はOH基を有する単量体の割合を5~40%とし、かつCOOH基を有する単量体を2~20%として、OH基を有する単量体/COOH基を有する単量体の比率を種々変えた場合のED塗装耐蝕性を示す。同図から明かなように、両者の割合が0.5~16できわめて優れたED塗装耐蝕性を示し、0.5未満あるいは16超ではED塗装耐蝕性は低下する。

以上の結果から明かなように、スチレン/アクリル系共重合体樹脂においてOH基を有する単量体が5~40%で、COOH基を有する単量体が2~20%で、かつOH基を有する単量体/COOH基を有する単量体=0.5~16できわめて優れたED塗装耐蝕性を示す。

次に、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体

樹脂の水分散液とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂の水分散液を混合した水分散液に於いて、樹脂の生成源の全単量体に対しOH基を有する単量体の割合20%で、COOH基を有する単量体の割合が5%の場合に塗布量を変えたときの有機被覆層の厚さとED塗装耐蝕性の関係を第10図に示す。同図から明かなように、固形分として0.5g/m²以上で優れたED塗装性を示し、0.5g/m²未満ではED塗装性は低下する。ここで特に被覆層の厚さの上限はないが、厚すぎると溶接性などが低下するし、経済的観点からも3.0g/m²以下がよい。本発明に用いられる他の樹脂についても同様に0.5g/m²以上で優れたED塗装性を示し、0.5g/m²未満ではED塗装性は低下する。

一方、特開昭63-123472号公報や特開昭63-283935号公報等に記載されているように、特に加工後の裸耐蝕性及び溶接性を改善する目的で樹脂の水分散液に多くの場合各種水性ソルを添加して使用するが、各種水性ソルを添加しても上記ED塗装耐蝕性はそのまま維持される。本発明に用い

られる水性ソルはSiO₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、MgO、ZrO₂、SnO₂、Al₂O₃のコロイド状水分散液であって、通常50重量%以下、好ましくは10~30重量%の濃度を有し、そのコロイド粒子の径が2~12mμのものである。これらのソルは、混合によってゲル化が起こらない限り2種以上混合して用いることもできる。

本発明に用いられる水性液は、上記樹脂の水分散液と上記ソルとを、樹脂固形分100重量部に対し、上記ソルの固形分5~100重量部となる比率で混合することによって得られる。

添加する水性ソルの粒径によって裸耐蝕性は変化し、粒径が2mμ~12mμで優れた裸耐蝕性を示し、2mμ未満あるいは12mμ超になると裸耐蝕性は低下する傾向を示す。また、水性ソルの粒径によって被膜の電気抵抗率は大幅に変化し、特に粒径が12mμ以下になると極めて小さな電気抵抗率を示し、それによって溶接性は著しく向上する。

水性ソルの添加量によって裸耐蝕性は変化し、

添加量が5部以下では特に裸耐蝕性の向上は認められず、100部以上添加しても裸耐蝕性はやや低下する。また、水性ソルの添加量によって皮膜の電気抵抗率は変化し、添加量が5部以上になると皮膜の電気抵抗率が大幅に小さくなることから溶接性は大幅に向上する。

これら樹脂にOH基を有する単量体を5~40%、COOH基を有する単量体を2~20%とし、かつ、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=0.5~16にすると極めて優れたED塗装耐蝕性を示すメカニズムについてはかならずしも明確ではないが、おおよそ次のように考えられる。

OH基をもつ単量体を導入すると、ED塗装の電解時H₂ガスの発生がきわめて容易となり、鋼板界面近傍のpHは急速に上昇するので、ED塗料の樹脂成分は強固に凝縮し緻密な耐蝕性に優れた皮膜が形成される。また、OH基を有する単量体及びCOOH基を有する単量体をそれぞれ特定の範囲で共重合させ、且つ両者の比率を特定の領域にすると効果がより強く現れるのは、それによってED塗膜

とのファンデアールス力が強く働き、ED塗膜との優れた密着性が確保されるためと思われる。

本発明の有機複合めっき鋼板の基本構成は、第11図(a)に示した如く第1層(めっき層2)、第2層(クロメート層3)、第3層(有機被覆層あるいは水性ゾルの固形分を含む有機被覆層4)の三者を鋼板1の両面に有するものであり、これにより鋼板全体に高い耐腐蝕性とED塗装耐蝕性を有すると共に、これを自動車用車体防錆鋼板として使用した場合には、外面塗膜下に有機被覆層が存在するので耐低温チップング性が改善されるものである。しかしながら、本発明では用途に応じて第11図(b)、(c)の構成とすることもできる。すなわち、第1層〜第3層を片面のみに有し、他面は鋼板面としたもの、第1層〜第3層を片面のみに有し、他面はめっき層2を有したものの他、更に場合によっては第11図(b)又は(c)に示す如く鋼板面5又はめっき面6に第2層のクロメート層3と同一組成のクロメート層7を形成してもよい。この場合のクロメート層7中のトータルクロム量は、化

成処理性より3mg/m以下とすることが望ましい。

〔実施例〕

実施例1

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が70mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分80重量部とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸20重量%)の水分散液の固形分20重量部を混合した樹脂の水分散液に於いて、樹脂の生成源の全単量体に対しOH基を有する単量体の割合が20%で、COOH基を有する単量体の割合が5%であり、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4である上記水分散液の樹脂固形分に対し、5~6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形

成した。

実施例2

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Co系合金めっき鋼板(Ni=11.5%, Co=0.6%)にCr付着量が85mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、スチレン単量体20%とOH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したスチレン/アクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を25%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=5である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、9~10mμのシリカゾルをシリカ固形分25重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して2.0g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例3

めっき付着量が20g/m²のZn-Fe系合金めっき鋼板(Fe=10.5%)にCr付着量が105mg/m²とな

るようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を15%、COOH基を有する単量体を7.5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=2である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、2~4mμのAl₂O₃ゾルを22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.8g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例4

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=11.5%, Cr=2.0%)にCr付着量が85mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル40%、アクリル酸2-エチルヘキシル25%、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル

酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を30%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=6である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、4~6 mμのCr₂O₃ゾルを25.0%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.3g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例5

めっき付着量が20g/m²のZn-Mn系合金めっき鋼板(Mn=44.0%)にCr付着量が65mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル酸を共重合したメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を20%、COOH基を有する単量体を5.0%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、10~12

mμのFe₂O₃ゾルを22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.0g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例6

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=10.5%)にCr付着量が95mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリルメチル45%、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル10%、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル酸を共重合したメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を35%、COOH基を有する単量体を10%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=3.5である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、4~6 mμのFe₂O₃ゾルを27.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して2.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例7

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が75mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシプロピル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を30%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=6である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、2~5 mμのMgOゾルを20%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例8

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=10.5%, Cr=3.0%)にCr付着量が90mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシ

エチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を35%、COOH基を有する単量体を7%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=5である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5~7 mμのZrO₂ゾルを25%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.8g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例9

めっき付着量が20g/m²のZn-Mn系合金めっき鋼板(Mn=39.0%)にCr付着量が85mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル酸を共重合したメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を20%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4であ

る樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、2～4 mμ SnO₂ゾルを22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.3g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例10

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が79mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてメタクリル酸を共重合したメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に於いて、全単量体に対しOH基を有する単量体を20%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4である樹脂の水分散液をその上に塗布し、乾燥して2.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例11

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=9.0%, Cr=1.5%)にCr付着

量が65mg/m²となるようにクロメート処理し、エチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として10%)の水分散液の固形分60重量部とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸20重量%)の水分散液の固形分40重量部を混合した樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5～6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例12

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=12.3%)にCr付着量が98mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分80重量部とエチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として10%)

の水分散液の固形分20重量部を混合した樹脂の水分散液において、全単量体に対しOH基を有する単量体を20%、COOH基を有する単量体を10%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=2である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5～6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例13

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Co系合金めっき鋼板(Ni=11.3%, Co=0.7%)にCr付着量が38mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸n-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分80重量部とエチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として10%)の水分散液の固形分10重量部

とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸20重量%)の水分散液の固形分10重量部を混合した樹脂の水分散液において、全単量体に対しOH基を有する単量体を20%、COOH基を有する単量体を5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5～6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例1

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.0%)を用いた。

比較例2

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=10.5%)にCr付着量が75mg/m²となるようにクロメート処理した鋼板を用いた。

比較例3

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が70mg/m²となる

ようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体が0%のアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し5~6 m μ のシリカゾルをその固形分として20%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 4

めっき付着量が20 g/m²のZn-Ni-Co系合金めっき鋼板(Ni=11.5%, Co=0.6%)にCr付着量が85 mg/m²となるようにクロメート処理し、スチレン単量体50%、アクリル酸エステルとしてアクリル酸2-エチルヘキシル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体が0%のスチレン/アクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し9~10 m μ のシリカゾルをその固形分として25%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して2.0 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 5

乾燥して1.3 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 7

めっき付着量が20 g/m²のZn-Mn系合金めっき鋼板(Mn=44.0%)にCr付着量が65 mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体としてメタクリル酸が25%のメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し10~12 m μ のFe₂O₃ゾルをその固形分として22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.0 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 8

めっき付着量が20 g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=10.5%)にCr付着量が95 mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシプロピルが2%、COOH基を有する単量体としてメタクリル酸が1%

めっき付着量が20 g/m²のZn-Fe系合金めっき鋼板(Fe=10.5%)にCr付着量が105 mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体としてアクリル酸が5%のアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し2~4 m μ のAl₂O₃ゾルをその固形分として22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.8 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 6

めっき付着量が20 g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=11.5%, Cr=2.0%)にCr付着量が85 mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが1%、COOH基を有する単量体が0%のアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し4~6 m μ のCr₂O₃ゾルをその固形分として25.0%添加した水性液をその上に塗布し、乾

のメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し4~6 m μ のFe₂O₃ゾルをその固形分として27.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して2.5 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 9

めっき付着量が20 g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が75 mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体としてアクリル酸が30%のアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し2~5 m μ のMgOゾルをその固形分として20%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5 g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例 10

めっき付着量が20 g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=10.5%, Cr=3.0%)にCr付着量が90 mg/m²となるようにクロメート処理し、ア

クリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体としてアクリル酸1%のアクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し5~7mμのZrO₂ゾルをその固形分として25%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.8g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例11

めっき付着量が20g/m²のZn-Mn系合金めっき鋼板(Mn=39.0%)にCr付着量が85mg/m²となるようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体が0%、COOH基を有する単量体0%のメタクリル系共重合体樹脂の水分散液に、その固形分に対し2~4mμのSnO₂ゾルをその固形分として22.5%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.3g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例12

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=11.5%)にCr付着量が79mg/m²となる

ようにクロメート処理し、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸メチル、OH基を有する単量体としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが1%、COOH基を有する単量体としてメタクリル酸が1%のメタクリル系共重合体樹脂の水分散液をその上に塗布し、乾燥して2.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例13

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Cr系合金めっき鋼板(Ni=9.0%, Cr=1.5%)にCr付着量が70mg/m²となるようにクロメート処理し、エチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として1%)の水分散液の固形分60重量部とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸2重量%)の水分散液の固形分40重量部を混合した樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5~6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例14

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni系合金めっき鋼板(Ni=12.1%)にCr付着量が75mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分60重量部とエチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として1%)の水分散液の固形分40重量部を混合した樹脂の水分散液において、全単量体に対しOH基を有する単量体を4%、COOH基を有する単量体を1%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=4である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5~6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.3g/m²となるように有機被覆層を形成した。

比較例15

めっき付着量が20g/m²のZn-Ni-Co系合金めっき鋼板(Ni=11.1%, Co=0.5%)にCr付着量が43mg/m²となるようにクロメート処理し、アクリル酸エステルとしてアクリル酸 *n*-ブチル、OH基を有する単量体としてアクリル酸ヒドロキシエチル、及びCOOH基を有する単量体としてアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液の固形分70重量部とエチレン/酢酸ビニル共重合体樹脂の加水分解物樹脂(OH基を有する単量体相当として1%)の水分散液の固形分20重量部とエチレン/アクリル酸共重合体樹脂(アクリル酸4重量%)の水分散液の固形分10重量部を混合した樹脂の水分散液において、全単量体に対しOH基を有する単量体を3%、COOH基を有する単量体を1.5%含み、OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量=2である樹脂の水分散液の樹脂固形分に対し、5~6mμのシリカゾルをシリカ固形分として20重量%添加した水性液をその上に塗布し、乾燥して1.5g/m²となるように有機被覆層を形成した。

実施例1～13ならびに比較例1～15で得られた表面処理鋼板について、裸耐蝕性、溶接性及びED塗装耐蝕性試験を行った結果を第1表及び第2表に示す。

裸耐蝕性はJIS-Z-2371規格に準拠した塩水噴霧試験により(食塩水濃度5%、槽内温度35℃、噴霧圧力2.0PSI)5000時間後の発錆状況を調査し、◎、○、△、×、××の5段階で評価したものであり、◎が最良である。

◎：赤錆発生 0%
○： " 0～1%
△： " 1～10%
×： " 10～50%
××： " 50%以上

また、溶接性は連続打点溶接を行なってナゲット径が4mmφになるまでの連続打点で評価した。

◎：5000点以上
○：4500～5000点
△：4000～4500点
×：3500～4000点

××：3500点以下

第1表から明らかなように、本発明の各実施例は第2表の比較例と比べ極めて優れている。

第1表

実施例	め っ き 層		付 着 量 (g/m ²)	付 着 量 (mg/cm ²)	樹脂の単量体比率			水 性 ゾ ル			有機膜厚 (g/m ²)	特 性 評 価		
	め っ き 種 類	付 着 量 (g/m ²)			OH基 (%)	COOH基 (%)	OH基/ COOH基	種 類	粒 径 (μm)	濃 度 (%)		裸耐蝕性	溶 接 性	ED塗膜耐蝕性
1	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	70	20	5.0	4.0	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	◎	◎	◎	
2	Zn-Ni-Co (Ni=11.5%, Co=0.6%)	20	85	25	5.0	5.0	SiO ₂	9~10	25.0	2.0	◎	◎	◎	
3	Zn-Fe (Fe=10.5%)	20	105	15	7.5	2.0	Al ₂ O ₃	2~4	22.5	1.8	◎	◎	◎	
4	Zn-Ni-Cr (Ni=11.5%, Cr=2.0%)	20	85	30	5.0	6.0	Cr ₂ O ₃	4~6	25.0	1.3	◎	◎	◎	
5	Zn-Mn (Mn=44.0%)	20	65	20	5.0	4.0	Fe ₂ O ₃	10~12	22.5	1.0	◎	◎	◎	
6	Zn-Ni (Ni=10.5%)	20	95	35	10.0	3.5	Fe ₂ O ₃	4~6	27.5	2.5	◎	◎	◎	
7	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	75	30	5.0	6.0	MgO	2~5	20.0	1.5	◎	◎	◎	
8	Zn-Ni-Cr (Ni=10.5%, Cr=3.0%)	20	90	35	7.0	5.0	ZrO ₂	5~7	25.0	1.8	◎	◎	◎	
9	Zn-Mn (Mn=39.0%)	20	85	20	5.0	4.0	SiO ₂	2~4	22.5	1.3	◎	◎	◎	
10	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	79	20	5.0	4.0	—	—	—	1.5	○	○	◎	
11	Zn-Ni-Cr (Ni=8.0%, Cr=1.5%)	20	65	20	10.0	2.0	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	◎	◎	◎	
12	Zn-Ni (Ni=12.3%)	20	96	20	10.0	2.0	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	◎	◎	◎	
13	Zn-Ni-Co (Ni=11.3%, Co=0.7%)	20	38	20	5.0	4.0	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	◎	◎	◎	

表 2

比較例	めっき層		クロメート 付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	樹脂の単量体比率			水性ゾル			有機被覆 層厚 (μm)	特性評価		
	めっき種類	付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		OH基 (%)	COOH基 (%)	OH基/ COOH基	種類	粒径 (μm)	濃度 (%)		耐腐蝕性	溶接性	ED塗膜 耐蝕性
1	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	××	⊙	××
2	Zn-Ni (Ni=10.5%)	20	75	—	—	—	—	—	—	—	×	△	△
3	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	70	0	0	—	SiO ₂	5~8	20.0	1.5	⊙	○	××
4	Zn-Ni-Co (Ni=11.5%, Co=0.6%)	20	85	0	0	—	SiO ₂	9~10	25.0	2.0	⊙	○	××
5	Zn-Fe (Fe=10.5%)	20	105	0	5.0	—	Al ₂ O ₃	2~4	22.5	1.8	⊙	⊙	×
6	Zn-Ni-Cr (Ni=11.5%, Cr=2.0%)	20	85	1.0	0	—	Cr ₂ O ₃	4~6	25.0	1.3	⊙	⊙	×
7	Zn-Mn (Mn=44.0%)	20	85	0	25.0	—	Fe ₂ O ₃	10~12	22.5	1.0	⊙	○	××
8	Zn-Ni (Ni=10.5%)	20	95	2.0	1.0	2.0	Fe ₂ O ₃	4~6	27.5	2.5	⊙	⊙	×
9	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	75	0	30.0	—	MgO	2~5	20.0	1.5	⊙	○	××
10	Zn-Ni-Cr (Ni=10.5%, Cr=3.0%)	20	90	0	1.0	—	ZrO ₂	5~7	25.0	1.8	⊙	⊙	×
11	Zn-Mn (Mn=39.0%)	20	85	0	0	—	SiO ₂	2~4	22.5	1.3	⊙	△	××
12	Zn-Ni (Ni=11.5%)	20	79	1.0	1.0	1.0	—	—	—	1.5	○	⊙	××
13	Zn-Ni-Cr (Ni=8.0%, Cr=1.5%)	20	70	0.5	1.5	0.3	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	⊙	⊙	××
14	Zn-Ni (Ni=12.1%)	20	75	4.0	1.0	4.0	SiO ₂	5~8	20.0	1.5	⊙	○	××
15	Zn-Ni-Co (Ni=11.1%, Co=0.5%)	20	43	3.0	1.5	2.0	SiO ₂	5~6	20.0	1.5	⊙	○	××

〔発明の効果〕

本発明により極めて優れた耐腐蝕性、溶接性及びED塗装耐蝕性を同時に兼ね添えた有機複合めっき鋼板が得られ、また各種水性ゾルを添加しない上記樹脂の水分散液を塗布、乾燥することにより特にED塗装耐蝕性に極めて優れた有機複合めっき鋼板が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1～3図はZn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層を形成し、その上にアクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸を共重合したアクリル系共重合体樹脂の水分散液とエチレン/アクリル酸共重合体の水分散液を塗布し、乾燥した試験片の上に更にED塗料を塗布し、焼付けた後、得られた塗膜上に剝離試験を実施した結果を示す図、第4～6図はZn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層を形成し、その上にアクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸を共重合したアクリル系樹脂の水分散液を塗布し、乾燥した試験片の上に更にED塗料を塗布し、焼付けた後、得られた塗

膜上に剝離試験を実施した結果を示す図、

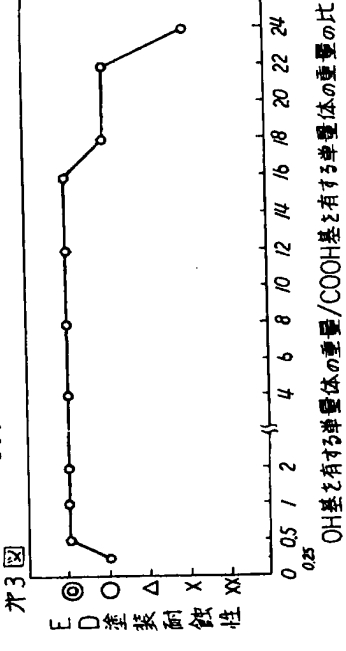
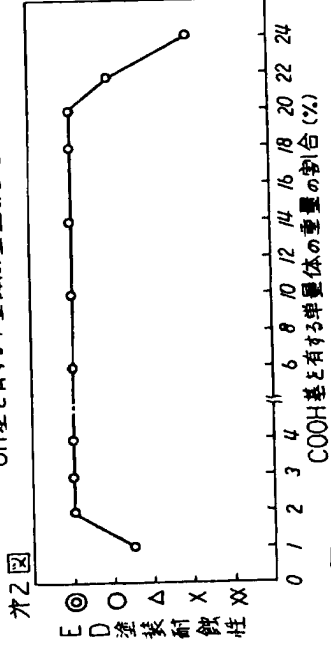
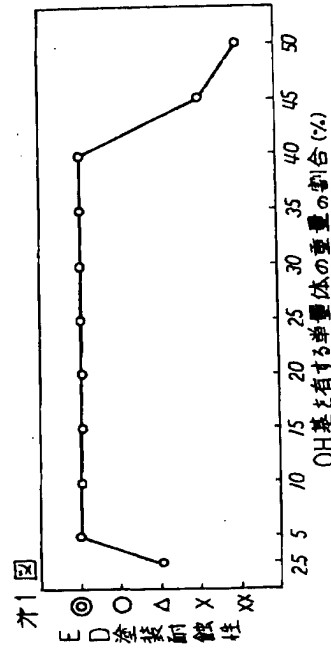
第7～9図はZn-Ni系合金めっき鋼板に電解クロメート層を形成し、その上にスチレン単量体、アクリル酸ヒドロキシエチル、及びアクリル酸を共重合したスチレン/アクリル系共重合体樹脂の水分散液を塗布し、乾燥した試験片の上にED塗料を塗布し、焼付けた後、得られた塗膜上に剝離試験を実施した結果を示す図、

第10図は有機被覆層の厚さとED塗装耐蝕性の関係を示す図、

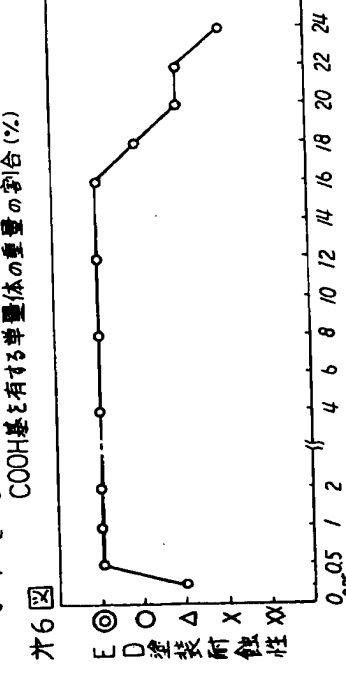
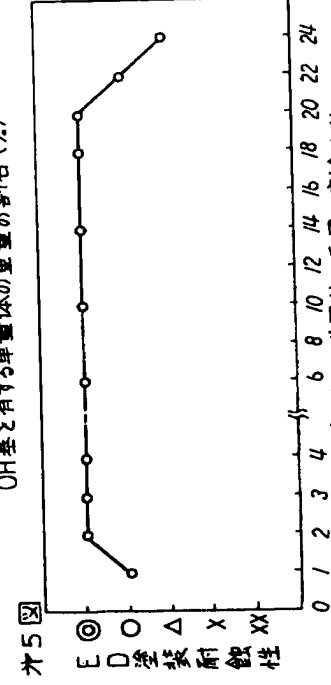
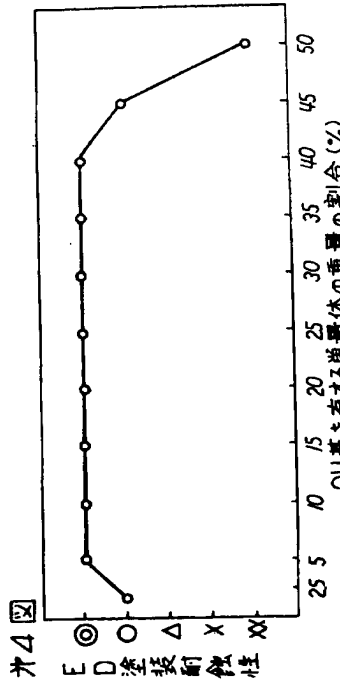
第11図(a), (b), (c)は本発明の有機複合めっき鋼板の断面図である。

1…鋼板、2…めっき層、3…クロメート層、4…有機被覆層、5…鋼板面、6…めっき面、7…クロメート層。

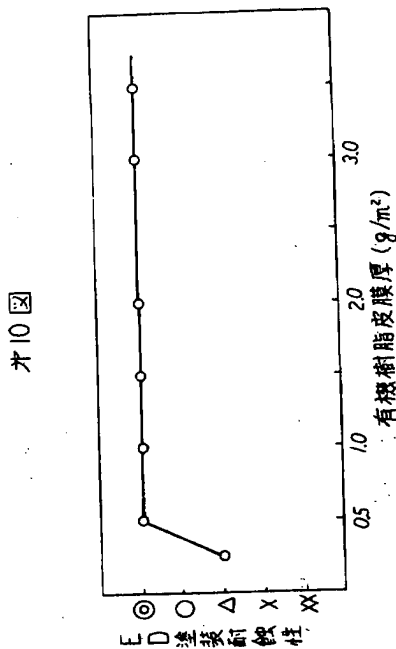
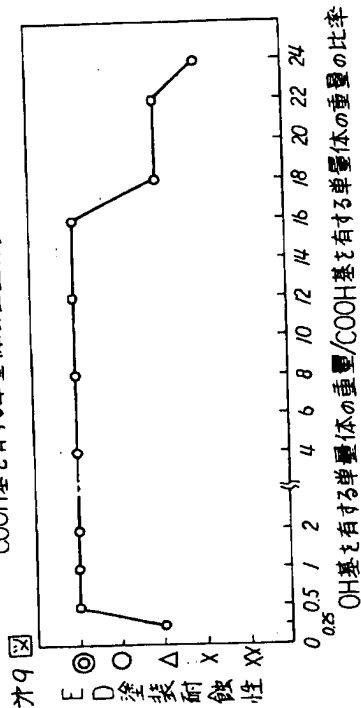
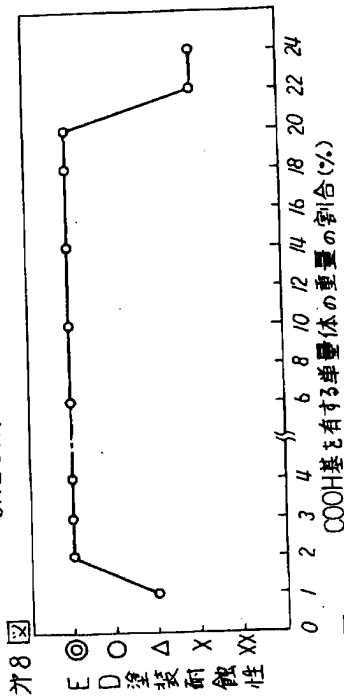
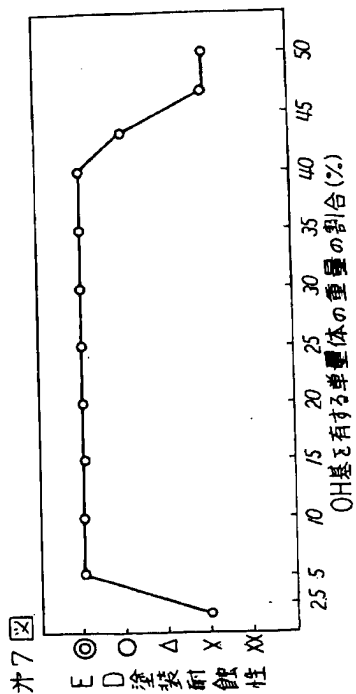
代理人 弁理士 秋 沢 政 光
他1名



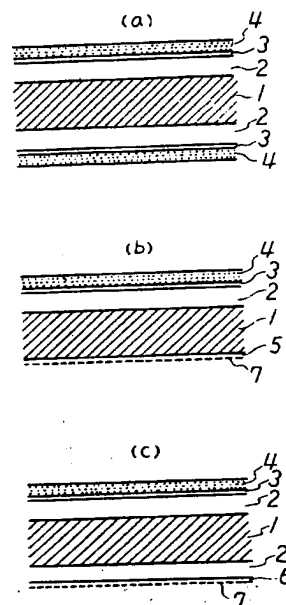
OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量の比率



OH基を有する単量体の重量/COOH基を有する単量体の重量の比率



オ11図



第1頁の続き

⑫発明者	長井	宏夫	東京都千代田区神田錦町3-7-1 日産化学工業株式会社内
⑫発明者	白川	雅義	千葉県船橋市坪井町722-1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑫発明者	水落	文夫	千葉県船橋市坪井町722-1 日産化学工業株式会社中央研究所内
⑫発明者	秋本	幹夫	神奈川県横浜市磯子区栗木1-15-16
⑫発明者	照沼	泰則	神奈川県横須賀市舟倉町15-132